

## Mühazirə 11. VALENT RABİTƏLƏRİ METODU

Hal-hazırda molekulların kvant kimyəvi hesablamalarını aparmaq üçün adiabatik yaxınlaşmadan istifadə edilir. Bu yaxınlaşma molekullar üçün Şredinger tənliyini xeyli sadələşdirsə də, onu həll etməyə imkan vermir. Molekulların kvant kimyəvi hesablamalarını aparmaq üçün aşağıdakı 2 təqribi metoddan istifadə edilir:

1. Valent rabitələr metodu (VR)
2. Molekulyar orbitallar metodu (MO)

VR metodu keçən əsrin 30-cu illərindən başlayaraq tətbiq olunur. Bu metodun tətbiqində və inkişafında Polinq və Sleyterin böyük rolu olmuşdur. Metodun mahiyyəti aşağıdakı kimidir:

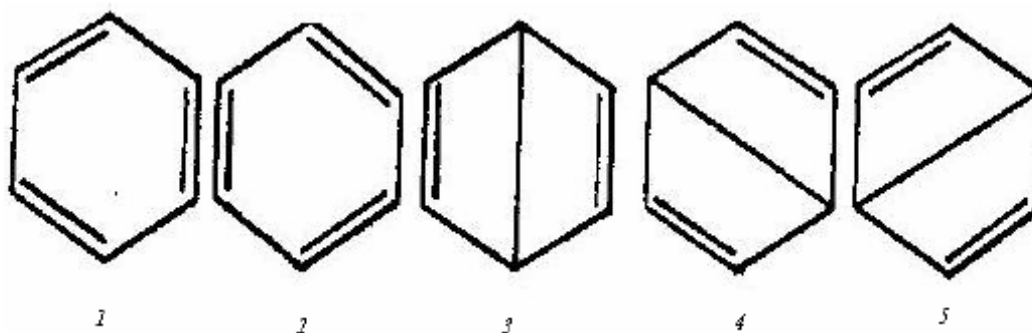
Məlumdur ki, kimyəvi rabitələr əsasən iki mərkəzli və ikielektronlu olurlar. Bu rabitələri simvolik olaraq üfiqi düz xətlər vasitəsi ilə göstərməklə hər bir molekul üçün bir neçə quruluş sxemi yazmaq olar. Bunlara molekulun limit quruluşları da deyilir. Hər bir limit quruluşu müəyyən bir dalğa funksiyası ilə təsvir olunur. Hesab olunur ki, bu dalğa funksiyaları məlumdur. Molekulun tam dalğa funksiyası limit quruluşların dalğa funksiyalarının xətti kombinasiyası şəklində axtarılır. Dalğa funksiyasının bu cür axtarılması üsuluna limit quruluşların toplanması və ya rezonans nəzəriyyəsi deyilir. Valent rabitələri metodunun benzol molekuluna tətbiqinə baxaq: Molekulların asılı olmayan limit quruluşlarının sayını tapmaq üçün Rumer aşağıdakı düsturu təklif etmişdir:

$$f = \frac{(2n)!}{n!(n+1)!}$$

Burada  $2n$  molekulda bütün rabitələr boyu hərəkət edə bilən  $\pi$  elektronların sayıdır:

$$f = \frac{6!}{3! \cdot 4!} = 5$$

Beləliklə, benzol molekulunun bir-birindən asılı olmayan limit quruluşlarının sayı 5 olur.



## Şəkil

Birinci 2 quruluş Kekule tərəfindən, sonrakı quruluşlar isə Dyüar tərəfindən təklif olunmuş və uyğun olaraq Kekule və Dyüar sxemləri adlanırlar. Müəyyən edilmişdir ki, bu quruluşların heç biri təkbaşına molekulun əsl quruluşu ola bilməz. Onların hər biri müəyyən ehtimalla reallaşır. Hesablamalarla göstərilmişdir ki, Kekule sxemlərinin hər biri 39% ehtimalla, Dyüar sxemlərinin hər biri 7% ehtimalla reallaşırlar. Beləliklə, benzol molekulunun tam dalğa funksiyası limit quruluşların dalğa funksiyalarının xətti kombinasiyaları kimi axtarılır:

$$\psi = \sum_{i=1}^5 c_i \psi_i = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + c_3 \psi_3 + c_4 \psi_4 + c_5 \psi_5$$

Burada  $c_i$  - naməlum əmsallarıdır. Onlar molekulun dalğa funksiyasında limit quruluşlarının payını müəyyən edən əmsallardır. Bu əmsalların qiymətini tapmaq üçün molekulun simmetriya xassələrindən və enerjinin minimumluğu şərtindən istifadə edilir. I və II sxemlər öz aralarında, III, VI, V sxemlər də öz aralarında ekvivalent olduqlarından  $c_1 = c_2$  və  $c_3 = c_4 = c_5$  yaza bilərik. Onda molekulun dalğa funksiyasına iki naməlum sabit daxil olacaqdır. Bu sabitlərin qiymətləri isə enerjinin minimumluğu şərtindən tapılır.

Valent rabitələri metodunun tətbiqi zamanı bir sıra çətinliklər meydana çıxır. Belə ki, mürəkkəb molekularda limit quruluşunun sayı çox olur, bu da dalğa funksiyasının ifadəsinə daha çox naməlum əmsalın daxil olmasına səbəb olur. Məs: naftalin molekulunda  $\pi$  elektronların sayı 10-dur. Onda Rumer düsturu əsasında asılı olmayan limit quruluşların sayını hesablasaq 14 alarıq:

$$2n = 10 \quad f = 14$$

Antrasen üçün

$$2n = 14 \quad f = 429$$

Yəni bu molekulların dalğa funksiyasına çoxlu sayda naməlum kəmiyyətlər daxil olur. Bu da hesablamaları çətinləşdirir, onların dəqiqliyini azaldır. Valent rabitələri metodunun bəzi prinsiplial çətinlikləri də vardır. Bu metoddan istifadə etməklə bir elektronlu kimyəvi rabitənin yaranma səbəblərini izah etmək mümkün olunur. Eləcə də bu metoda cütləşməmiş spinə malik elektronların kimyəvi rabitənin yaranmasındakı rolu başa düşülmür.

## **MOLEKULAR ORBITALLAR METODU**

Hal-hazırda molekulların kvant kimyəvi hesablamaları zamanı əsasən molekulyar orbitallar metodundan istifadə olunur. Bu metod keçən əsrin 30-cu illərindən başlayaraq tətbiq olunur. MO metoduna görə molekul daxilində elektronun halı molekulyar orbital adlanan bielektronlu dalğa funksiyası ilə təsvir olunur. Bu metodda hesab olunur ki, molekulun hər bir elektronu digər elektronların vəziyyətindən asılı olmayan müəyyən effektiv sahədə hərəkət edir. MO metoduna görə:

1. Molekul daxilində elektronun halı molekulyar orbital adlanan dalğa funksiyası ilə təsvir olunur. Atom orbitallarından fərqli olaraq molekulyar orbitallar çoxmərkəzli funksiyalardır. Belə ki, molekulyar orbitalların ifadəsinə bir neçə atom nüvəsindən elektrona qədər məsafələr daxil olur.
2. Hər bir molekulyar orbitala uyğun elektron buludundan danışmaq olar. Molekulyar orbitalların analitik ifadəsini bilməklə elektron buludunun formasını qurmaq olar.
3. Atom orbitalları kimi molekulyar orbitallar da müəyyən kvant ədədləri ilə təsvir olunurlar. Bu kvant ədədləri molekulyar kvant ədədləri adlanırlar. Qeyd edək ki, atomlardakı elektronlar üçün istifadə olunan baş və orbital kvant ədədləri molekuldakılar üçün istifadə oluna bilməz. Məlumdur ki, mərkəzi sahə yaxınlaşmasına əsasən hər bir elektron müəyyən effektiv mərkəzi sahədə hərəkət edir. Mərkəzi sahədə hərəkət edən zərrəciyin enerjisi və impuls

momenti saxlanır. Baş və orbital kvant ədədləri qeyd olunan saxlanma qanunları ilə əlaqədar yaranır. Molekullarda elektronun hərəkət etdiyi sahə mərkəzi olmadığından yuxarıdakı saxlanma qanunları da ödənmir. Ona görə də molekullardakı elektronlar üçün  $n$  və  $\ell$  ədədləri öz mənasını itirir.

4. Hər bir molekulyar orbitalda yerləşən elektrona müəyyən enerji uyğun gəlir (cırılaşma olan halda bir enerjiyə bir neçə molekulyar orbital uyğun gəlir). Bu enerjilərə molekulun orbital enerjiləri deyilir.
5. Atomlarda olduğu kimi molekullarda da elektronun spin halı  $U_{m_s}(\sigma)$  spin dalğa funksiyası ilə təsvir olunur.
6. Spini də nəzərə aldıqda molekul daxilində elektronun halını təsvir edən dalğa funksiyasına molekulyar spin-orbitallar deyilir. Spin-orbital qarşılıqlı təsiri nəzərə alınmadıqda molekulyar spin-orbitallar molekulyar orbitallarla spin funksiyasının hasili şəklində axtarıla bilinər:

$$U_{im_s}(r\theta\varphi\sigma) = U_i(r\theta\varphi) \cdot U_{m_s}(\sigma)$$

$U_{im_s}(r\theta\varphi\sigma)$  - molekulyar spin-orbital

$U_i(r\theta\varphi)$  - molekulyar orbital

$U_{m_s}(\sigma)$  - spin funksiyası

7. Molekulun elektron konfigurasiyasını qurarkən qurma prinsipindən istifadə edilir. Belə ki, əvvəlcə ən az enerjili molekulyar orbitallar elektronlar tərəfindən tutulur. Pauli prinsipinə əsasən hər bir molekulyar orbitalda spinləri antiparalel olmaqla 2 elektron yerləşə bilər.

Molekulyar orbitalların qurulmasının müxtəlif üsulları mövcuddur. Bu üsullar içərisində ən geniş yayılanı 1951-ci ildə Ruten tərəfindən təklif edilmişdir. Ruten molekulyar orbitalları molekula daxil olan atomların atom orbitallarının xətti kombinasiyası şəklində axtarmağı təklif edib. Bu üsula atom orbitallarının xətti kombinasiyası yaxınlaşmasında molekulyar orbitallar metodu deyilir və qısaca olaraq MO LCAO kimi yazılır. Beləliklə, MO LCAO metoduna əsasən molekulyar orbitallar

$$U_i = \sum_{q=1}^m c_{qi} \chi_q \quad (1)$$

kimi axtarılır. Burada  $c_{qi}$  - naməlum əmsallardır.  $\chi_q$  - bazis funksiyaları kimi seçilən atom orbitallarıdır.  $m$  - bazis funksiyaları kimi seçilən atom orbitallarının sayıdır. Məs;  $NH$  molekulu üçün molekulyar orbitalları qurarkən bazis funksiyaları kimi azotun  $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$  və  $H : 1s$  atom orbitallarından istifadə edilir. Onda (1)-də  $m = 6$  olur. (1)-i yazarkən fərz olunur ki, atom orbitallarının analitik ifadələri məlumdur. Hal-hazırda molekulların kvant kimyəvi hesablamalarını apararkən atom orbitalları kimi Sleyter atom orbitallarından daha geniş istifadə olunur:

$$\chi_q = \chi_{nlm_\ell}(\xi, r, \theta, \varphi) = \frac{(2\xi)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\xi r} \begin{cases} Y_{\ell m_\ell}(\theta, \varphi) \\ S_{\ell m_\ell}(\theta, \varphi) \end{cases} \quad (2)$$

Burada,  $Y_{\ell m_\ell}$  və  $S_{\ell m_\ell}$  uyğun olaraq kompleks və həqiqi sferik funksiyalardır. Əgər atom orbitalının radial hissəsi  $Y_{\ell m_\ell}$ -ə vurulursa, ona kompleks Sleyter funksiyaları;  $S_{\ell m_\ell}$ -ə vurulduqda isə həqiqi Sleyter funksiyaları deyilir. (2)-də  $\xi$  parametri (eksponensial parametr) Sleyter tərəfindən verilmiş yarımempirik qaydalar əsasında hesablanır. İndi də (1)-dəki naməlum əmsalların hesablanması məsələsinə baxaq.

MO metodunda fərz olunur ki, molekulun hər bir elektronu üçün Hamilton operatoru həmin elektronun kinetik enerji operatoru ilə elektronun hərəkət etdiyi sahədəki potensial enerjisinin cəminə bərabərdir:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(r) \quad (3)$$

Molekulun tam Hamilton operatoru isə ayrı-ayrı elektronların Hamilton operatorlarının cəminə bərabərdir. Hesab olunur ki,  $U_i$  molekulyar orbitalları  $\hat{H}$ -in məxsusi funksiyalarıdır. Yəni,

$$\hat{H}U_i = \varepsilon_i U_i \quad (4)$$

tənliyi ödəyir. (1) ifadəsini (4)-də nəzərə alaraq və  $\hat{H}$ -in xətti olduğunu qəbul edək:

$$\sum_q c_{qi} \hat{H} \chi_q = \varepsilon_i \sum_i c_{qi} \chi_q$$

Axırcıncı ifadəni atom orbitallarından birinə məs;  $\chi_p^*$  vurub, bütün fəza üzrə inteqrallayaq. Onda naməlum  $c_{qi}$  əmsalları üçün aşağıdakı tənliklər sistemi alınır:

$$\sum_{q=1}^m (H_{pq} - \varepsilon_i S_{pq}) c_{qi} = 0 \quad p = \overline{1, m} \quad (5)$$

$$H_{pq} = \int \chi_p^* \hat{H} \chi_q dV \quad (6)$$

$$S_{pq} = \int \chi_p^* \chi_q dV \quad (7)$$

$S_{pq}$  - kəmiyyəti  $\chi_p$  və  $\chi_q$  atom orbitalları arasında örtmə inteqrallarıdır. Onlar atom orbitallarının bir-birini örtməsini xarakterizə edir. (5) tənliklər sistemini açıq şəkildə yazmaq:

$$\begin{cases} (H_{11} - \varepsilon S_{11})c_1 + (H_{12} - \varepsilon S_{12})c_2 + \dots + (H_{1m} - \varepsilon S_{1m})c_m = 0 \\ (H_{21} - \varepsilon S_{21})c_1 + (H_{22} - \varepsilon S_{22})c_2 + \dots + (H_{2m} - \varepsilon S_{2m})c_m = 0 \\ \text{-----} \\ (H_{m1} - \varepsilon S_{m1})c_1 + (H_{m2} - \varepsilon S_{m2})c_2 + \dots + (H_{mm} - \varepsilon S_{mm})c_m = 0 \end{cases} \quad (8)$$

(8) tənlikləri  $c_{qi}$  əmsallarına nəzərən xətti bircins tənliklər sistemidir. Belə tənliklərin 0-dan fərqli həllərinin olması üçün məchulların əmsallarından düzəldilmiş determinant 0-a bərabər olmalıdır. Yəni,

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \varepsilon S_{11} & H_{12} - \varepsilon S_{12} & \dots & H_{1m} - \varepsilon S_{1m} \\ H_{21} - \varepsilon S_{21} & H_{22} - \varepsilon S_{22} & \dots & H_{2m} - \varepsilon S_{2m} \\ \text{-----} \\ H_{m1} - \varepsilon S_{m1} & H_{m2} - \varepsilon S_{m2} & \dots & H_{mm} - \varepsilon S_{mm} \end{vmatrix} = 0 \quad (9)$$

(9)-u açıqdada  $\varepsilon$  kəmiyyətinə nəzərən  $m$  dərəcəli tənlik alınır:

$$\varepsilon^m + a_1 \varepsilon^{m-1} + a_2 \varepsilon^{m-2} + \dots + a_0 = 0 \quad (10)$$

(10)-da  $a_0, a_1$  və s. kəmiyyətləri  $S_{pq}$  və  $H_{pq}$  matris elementləri vasitəsilə təyin olunurlar. (10) və (9)-a, (5) tənliklər sisteminin əsri və ya xarakteristik tənliyi deyilir. (10) həll olunaraq  $m$  sayda  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_m$  kökləri tapılır. Bu köklərə molekulun

orbital enerjiləri deyilir.  $\varepsilon_m$ -in hər biri növbə ilə (8) tənliklər sistemində yazılmaqla naməlum  $c_{qi}$  əmsalları tapılmış olur.  $\varepsilon_1$  kökü vasitəsilə tapılmış əmsallar I molekulyar orbitalı,  $\varepsilon_2$  kökü vasitəsilə tapılmış əmsallar II molekulyar orbitalı və s. müəyyən edir.

Molekulyar orbitalların analitik ifadələri məlum olduqda molekulun halını xarakterizə edən hər hansı fiziki kəmiyyətin orta qiymətini də hesablamaq olar. Yuxarıda təsvir olunan həll prosedurasını həyata keçirmək üçün  $H_{pq}$  və  $S_{pq}$  kəmiyyətlərinin qiymətləri məlum olmalıdır. Elmi ədəbiyyatda  $S_{pq}$  örtmə inteqrallarını hesablamaq üçün analitik ifadələr mövcuddur.

$H_{pq}$  matris elementləri hesablanma bilməzlər. Belə ki, (3)-də elektronun hərəkət etdiyi sahənin  $U(r)$  potensialının aşkar ifadəsi məlum deyildir. Ona görə  $H_{pq}$  kəmiyyətləri dəqiq hesablanmır, onlar müəyyən fiziki-kimyəvi mülahizələri nəzərə almaqla qiymətləndirilir. Belə üsullara yarımempirik metodlar deyilir. Yarımempirik metodlar bir-birindən molekulyar matris elementlərinin ( $H_{pq}, S_{pq}$ ) qiymətləndirilməsi üsulları ilə fərqlənirlər.